

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AF

(11)Publication number : 2003-020308

(43)Date of publication of application : 24.01.2003

(51)Int.Cl.

C08F 8/00
H01B 13/00
H01M 8/02
// C25B 13/08
H01M 8/10

(21)Application number : 2001-209763

(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC

(22)Date of filing : 10.07.2001

(72)Inventor : KAMIYA ATSUSHI
KAWAKADO MASAYA
MORIMOTO TOMO
HASEGAWA NAOKI

(54) METHOD FOR PRODUCING SOLID POLYMERIC ELECTROLYTE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a solid polymeric electrolyte having excellent oxidation resistance simply and at a low cost while maintaining the safety on production.

SOLUTION: The method for producing a solid polymeric electrolyte is constituted by comprising a halosulfonation step of introducing sulfonyl halide groups into a hydrocarbon based polymer to obtain a halosulfonated hydrocarbon based polymer; a chelating functional group introduction step of dipping the above halosulfonated hydrocarbon based polymer in a reactive chelate compound solution obtained by dissolving or dispersing a compound having a reactive functional group and a chelating functional group in a solvent and reacting the reactive functional group with part of the above introduced sulfonyl halide groups to form chemical bonds therein to introduce the chelating functional groups; and a sulfonic group introduction step of dipping the above chelating functional group-introduced halosulfonated hydrocarbon based polymer in a hydrolyzing liquid and hydrolyzing the rest of the above introduced sulfonyl halide groups to form sulfonic groups.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-20308

(P2003-20308A)

(43)公開日 平成15年1月24日(2003.1.24)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース*(参考)

C 0 8 F 8/00

C 0 8 F 8/00

4 J 1 0 0

H 0 1 B 13/00

H 0 1 B 13/00

Z 5 H 0 2 6

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

P

// C 2 5 B 13/08

3 0 2

C 2 5 B 13/08

3 0 2

H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願2001-209763(P2001-209763)

(71)出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(22)出願日

平成13年7月10日(2001.7.10)

(72)発明者 神谷 厚志

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 川角 昌弥

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74)代理人 100081776

弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体高分子電解質の製造方法

(57)【要約】

【課題】 耐酸化性に優れた固体高分子電解質を、製造時の安全性を確保しつつ、簡便かつ低コストに製造する方法を提供する。

【解決手段】 固体高分子電解質の製造方法を、炭化水素系高分子にスルホニルハライド基を導入してハロスルホン化炭化水素系高分子を得るハロスルホン化工程と、前記ハロスルホン化炭化水素系高分子を、反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物を溶媒に溶解または分散させた反応性キレート化合物溶液に浸漬することで、該反応性官能基と導入された前記スルホニルハライド基の一部のものとを反応させ、それらに化学結合を形成させることにより該キレート性官能基を導入するキレート性官能基導入工程と、キレート性官能基が導入された前記ハロスルホン化炭化水素系高分子を、加水分解液に浸漬することで、導入された前記スルホニルハライド基の残部のものを加水分解してスルホン酸基とするスルホン酸基導入工程とを含んで構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭化水素系高分子に、電解質基となるスルホン酸基と、金属イオンをキレート捕集するキレート性官能基とを化学結合により導入した固体高分子電解質の製造方法であって、

前記炭化水素系高分子にスルホンハライド基を導入してハロスルホン化炭化水素系高分子を得るハロスルホン化工程と、

前記ハロスルホン化炭化水素系高分子を、反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物を溶媒に溶解または分散させた反応性キレート化合物溶液に浸漬することで、該反応性官能基と導入された前記スルホンハライド基の一部のものを反応させ、それらに化学結合を形成させることにより該キレート性官能基を導入するキレート性官能基導入工程と、

キレート性官能基が導入された前記ハロスルホン化炭化水素系高分子を、加水分解液に浸漬することで、導入された前記スルホンハライド基の残部のものを加水分解してスルホン酸基とするスルホン酸基導入工程と、
を含んでなる固体高分子電解質の製造方法。

【請求項 2】 前記反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物を溶解または分散させる前記溶媒を水とすることにより、その水が前記加水分解液となり、前記キレート性官能基導入工程と前記スルホン酸基導入工程とを同時に行う請求項 1 に記載の固体高分子電解質の製造方法。

【請求項 3】 前記炭化水素系高分子は、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体ーグラフトーポリスチレン樹脂である請求項 1 または請求項 2 に記載の固体高分子電解質の製造方法。

【請求項 4】 前記反応性官能基はアミノ基である請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の固体高分子電解質の製造方法。

【請求項 5】 前記キレート性官能基はホスホン酸基である請求項 1 ないし請求項 4 のいずれかに記載の固体高分子電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子電解質の製造方法に関し、詳しくは、固体高分子型燃料電池や水電解セル等の固体高分子電解質膜等に用いられる固体高分子電解質の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオンまたは陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、種々の用途に利用されている。

【0003】そうした中で、固体高分子電解質は、例え

ば、固体高分子型燃料電池や水電解セルでは、固体高分子電解質膜として用いられる。その場合、固体高分子電解質膜と電極との界面に形成された触媒層では、電極反応によって過酸化物が生成し、その過酸化物が拡散しながらラジカル化することにより過酸化ラジカルとなって電解質膜を侵食し、劣化させるという問題がある。この過酸化ラジカル生成は、特に、供給ガスあるいは電解質を浸潤状態に保つために供給ガスに混合されるミストの供給配管等から溶出する金属イオン (Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 等) によって促進される。

【0004】このような問題を回避すべく、過酸化物によりほとんど酸化されないという耐酸化性に優れた固体高分子電解質材料の開発が進められている。なかでも、パーフルオロスルホン酸ポリマーに代表されるフッ素系電解質は、化学的安定性が高く、極めて耐酸化性に優れた材料として知られている。しかしながら、フッ素系電解質は、その製造が困難であり、非常に高価であるという問題がある。そのため、フッ素系電解質膜は、宇宙用あるいは軍用の固体高分子型燃料電池等、特殊な用途に限られ、自動車用電源としての固体高分子型燃料電池等、民生用への応用は困難であった。

【0005】一方、フッ素系電解質以外の耐酸化性に優れた固体高分子電解質として、例えば、特開 2000-117555 号公報、特開 2000-117566 号公報に示すように、燐を含む官能基を導入した炭化水素系電解質が提案されている。この炭化水素系電解質は、炭化水素部を有する高分子である比較的安価な炭化水素系高分子に、燐を含む官能基を導入することで、耐酸化性を向上させたものである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記公報に示す炭化水素系電解質は、その製造に多くの反応工程を必要とするため、製造工程が複雑になり、製造コストも大きい。さらに、燐を含む官能基を導入する際には、毒性の高い試薬を用いる必要があるため、製造時の安全性にも問題があった。また、燐を含む官能基を導入する別の方法として、炭化水素部を有する高分子に、燐を含む化合物を混合するという方法もあるが、燐を含む化合物を物理的に混合するだけでは、その導入した化合物が除々に溶出してしまうという問題があった。

【0007】本発明は、かかる問題を解決するためになされたものであり、耐酸化性に優れた固体高分子電解質を、製造時の安全性を確保しつつ、簡便かつ低コストに製造する方法を提供することを課題とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の固体高分子電解質の製造方法は、炭化水素系高分子に、電解質基となるスルホン酸基と、金属イオンをキレート捕集するキレート性官能基とを化学結合により導入した固体高分子電解質の製造方法であって、前記炭化水素系高分子にスルホ

10

20

30

40

50

ニルハライド基を導入してハロスルホン化炭化水素系高分子を得るハロスルホン化工程と、前記ハロスルホン化炭化水素系高分子を、反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物を溶媒に溶解または分散させた反応性キレート化合物溶液に浸漬することで、該反応性官能基と導入された前記スルホニルハライド基の一部のものとを反応させ、それらに化学結合を形成させることにより該キレート性官能基を導入するキレート性官能基導入工程と、キレート性官能基が導入された前記ハロスルホン化炭化水素系高分子を、加水分解液に浸漬することで、導入された前記スルホニルハライド基の残部のものを加水分解してスルホン酸基とするスルホン酸基導入工程とを含んで構成される。

【0009】すなわち、本発明の固体高分子電解質の製造方法は、主に以下の3工程からなる。まず、ハロスルホン化工程で、炭化水素部を有する高分子である炭化水素系高分子に、後にスルホン酸基となるか、あるいは反応性官能基と反応することとなるスルホニルハライド基を導入する。次に、キレート性官能基導入工程で、スルホニルハライド基を導入した高分子に、反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物を反応させることにより、反応性官能基とスルホニルハライド基との化学結合を形成させて、キレート性官能基を導入する。さらに、スルホン酸基導入工程で反応性官能基と結合しなかったスルホニルハライド基を加水分解してスルホン酸基とする。

【0010】このように本発明の製造方法は、ハロスルホン化工程、キレート官能基導入工程、スルホン酸基導入工程という3つのプロセスで構成されるため、極めて簡便で低コストに固体高分子電解質を製造することができる。また、本発明の製造方法では、キレート性官能基を導入する際に、従来のような毒性の強い試薬を用いる必要がないため、製造時の安全性が向上する。さらに、本発明の製造方法により製造した固体高分子電解質は、高分子における炭化水素部にキレート性官能基が直接化学結合により導入されているため、キレート性官能基が溶出することのない安定性の高い電解質となる。

【0011】さらに、本発明の固体高分子電解質の製造方法において、反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物を溶解または分散させる溶媒を水とすることにより、その水が加水分解液となり、上記キレート性官能基導入工程と上記スルホン酸基導入工程とを同時に行う態様を採用することができる。

【0012】つまり、上記キレート性官能基導入工程で用いる反応性キレート化合物溶液の溶媒に水を用いることにより、キレート官能基の導入反応とスルホニルハライド基の加水分解とを同時に進行させることとしたものである。本態様によれば、キレート性官能基の導入と、スルホニルハライド基の加水分解とを一段階で完了させることができ、実質的に2つのプロセスで固体高分子電

解質を製造することができる。したがって、より簡便で低コストに固体高分子電解質を製造することができることとなる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の固体高分子電解質の製造方法について、製造対象となる固体高分子電解質、ハロスルホン化工程、キレート性官能基導入工程、スルホン酸基導入工程の順に説明する。

【0014】〈製造対象となる固体高分子電解質〉本発明の固体高分子電解質の製造方法が製造の対象とする固体高分子電解質は、炭化水素系高分子に、電解質基となるスルホン酸基と、金属イオンをキレート捕集するキレート性官能基とを化学結合により導入した固体高分子電解質である。

【0015】炭化水素系高分子に、強酸基であるスルホン酸基を導入することで、そのスルホン酸基が電解質基となり、製造される固体高分子電解質はイオン導電性の高い電解質となる。固体高分子電解質のイオン導電性は、スルホン酸基の導入率により変化するため、スルホン酸基の導入率は、固体高分子電解質の用途や使用状況等に応じて調整すればよい。

【0016】また、炭化水素系高分子に、キレート性官能基を導入することで、製造される固体高分子電解質の耐酸化性は向上する。すなわち、例えば、本固体高分子電解質を固体高分子型燃料電池の電解質として使用した場合には、電極反応により過酸化水素のような過酸化物が生成しても、その過酸化物をラジカル化させる燃料等の配管経路からの混入による金属イオンは、電解質中のキレート性官能基により捕集されて、過酸化物のラジカル化に作用しない状態となる。そのため、電解質の過酸化物ラジカルによる侵食は回避され、電解質は化学的に安定した状態に保たれることとなる。

【0017】キレート性官能基の導入率が大きくなるほど、固体高分子電解質の耐酸化性は向上する。一方、キレート性官能基は、一般的に弱酸性基であるため、その導入率が大きくなるほど固体高分子電解質のイオン導電性は低下する。したがって、キレート性官能基の導入率は、イオン導電性や耐酸化性等、要求される固体高分子電解質の特性に応じて調整すればよい。例えば、導入したキレート性官能基のモル分率、すなわち、電解質基となるスルホン酸基およびキレート性官能基の導入量の合計モル量に対するキレート性官能基の導入モル量は、0.005以上0.9以下とすることが望ましい。キレート性官能基のモル分率が0.005未満の場合には、金属イオンの捕集が充分ではなく、耐酸化性があまり向上しないからであり、0.9を超えると、イオン導電性が低下するからである。

【0018】本発明の製造方法が製造の対象とする固体高分子電解質は、使用目的に応じて、粒状、繊維状、膜状等種々の形状で用いることができる。例えば、燃料電

池や水電解装置等の電気化学デバイスに用いる場合には、その形状を膜状とすることが望ましい。その場合の膜厚は、要求される性能に応じて適宜選択すればよいが、燃料電池に用いる場合には、通常、 $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。膜厚が $1\mu\text{m}$ より薄いと強度が充分ではなく、耐久性を確保することができないからであり、 $500\mu\text{m}$ を超えると電気抵抗が大きくなるからである。

【0019】〈ハロスルホン化工程〉本工程は、炭化水素系高分子にスルホニルハライド基を導入してハロスルホン化炭化水素系高分子を得る工程である。

【0020】炭化水素系高分子は、固体高分子電解質の基材を構成するものであり、高分子化合物を構成する分子鎖のいずれかにC-H結合を有し、かつ、電解質基を導入することが可能なものを意味する。炭化水素系高分子は、特に限定するものではないが、例えば、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリオキシベンゾイル樹脂、ポリエステルケトン樹脂、ポリベンゾイミダゾール樹脂、直鎖型フェノールホルムアルデヒド樹脂、架橋型フェノールホルムアルデヒド樹脂、ウレアルホルムアルデヒド樹脂、メラミンホルムアルデヒド樹脂、直鎖型ポリスチレン樹脂、架橋型ポリスチレン樹脂、直鎖型（ポリトリフルオロスチレン）樹脂、架橋型（ポリトリフルオロスチレン）樹脂、ポリ（2,3-ジフェニルー1,4-フェニレンオキシド）樹脂、ポリ（フェニレンオキシド）樹脂、ポリ（アリルエーテルケトン）樹脂、ポリ（アリレンエーテルスルホン）樹脂、ポリ（フェニルキノサンリン）樹脂、ポリ（ベンジルシラン）樹脂、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体-グラフト-ポリスチレン樹脂、ポリフッ化ビニリデン-グラフト-ポリスチレン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン-グラフト-ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリシロキサン樹脂、ポリスルフィド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリパラフェニレン誘導体樹脂、ポリフェニレンサルファイド樹脂等が挙げられる。

【0021】特に、いわゆる芳香環が主鎖中に入った全芳香族樹脂は、上記以外にも、フェニレン、ビフェニレン、ナフタレン等が、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、イミド、アミド、スルホンアミド、エステル、スルホンエステル、ウレタン、尿素等の官能基で、もしくはその2種類以上の組合わせで結合した共重合体であってもよい。また、途中にアルキル基やアルキレン鎖等が主鎖中に含まれていてもよい。また、ポリフオスファゼン誘導体等でもよい。もちろん、種々のポリマセグメントを有するブロック共重合体、スターパス

ト dendrimer、ポリマーブレンドでもよい。

【0022】なかでも、一部にフッ素を含む高分子にスチレンがグラフト重合されている高分子や、一部に芳香族を含む高分子は、安価であり、薄膜化した時に充分な強度を有し、しかも電解質基の導入率を調整することにより電解質としてのイオン導電率を容易に制御することができるので好適である。一部にフッ素を含む高分子にスチレンがグラフト重合されている高分子としては、例えば、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体-グラフト-ポリスチレン樹脂に代表される、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体樹脂を主鎖とし、電解質基を導入可能なポリスチレンを側鎖とするエチレンテトラフルオロエチレン樹脂のグラフト共重合体等が挙げられる。また、一部に芳香族を含む高分子としては、例えば、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂等が挙げられる。

【0023】上記炭化水素系高分子にスルホニルハライド基を導入する方法は、特に制限するものではなく、スルホニル酸誘導体を合成する公知のハロスルホン化方法を用いればよい。例えば、上記炭化水素系高分子を、クロロホルム、1,2ジクロロエタン等の溶剤中でクロロスルホン酸と反応させることにより、スルホニルハライド基を導入したハロスルホン化炭化水素系高分子を得ることができる。また、上記炭化水素系高分子を、まず三酸化硫黄等でスルホン化しておき、その後に塩化チオニル、五塩化リン等と反応させることにより、スルホニルハライド基を導入したハロスルホン化炭化水素系高分子を得ることもできる。

【0024】スルホニルハライド基は、炭化水素系高分子における電解質基の導入可能な部位に導入され、炭化水素系高分子の主鎖に導入してもよいし、側鎖に導入してもよい。なお、導入されるスルホニルハライド基は、後の工程で、反応性官能基と反応したり、加水分解してスルホン酸基となるものである。つまり、炭化水素系高分子におけるスルホニルハライド基の導入率は、製造される固体高分子電解質におけるキレート性官能基およびスルホン酸基の導入率と関係する。したがって、製造される固体高分子電解質の導電率や耐酸化性等の特性を考慮して、スルホニルハライド基の導入率を調整すればよい。スルホニルハライド基の導入率は、上記反応における反応時間、温度、試薬濃度等を種々変えることにより調整することができる。

【0025】例えば、エチレンテトラフルオロエチレン-グラフト-ポリスチレン膜（以下、「ETFE-g-PSt膜」という。）を炭化水素系高分子として用いた場合におけるスルホニルハライド基の導入率は、次式により算出される。なお、スルホニルハライド基導入率は、ETFE-g-PSt膜の電解質基導入可能な部位であるスチレンの量（モル）に対するスルホニルハライド基の導入量（モル）を百分率で表したものとなる。

【0026】スルホニルハライド基の導入率(%) =
 $\{(x-y)/(M-1) \times 100\} / \{y \times z / (100+z) / 104\}$

x: スルホニルハライド基を導入したETFE-g-PS膜乾燥重量(g)、y: ETFE-g-PS膜乾燥重量(g)、z: グラフト率(%)、M: スルホニルハライド基の分子量

なお、ETFE-g-PS膜を炭化水素系高分子として、上記特性に優れた固体高分子電解質を製造する場合には、スルホニルハライド基の導入率は、0.5%以上とすることが望ましい。ちなみに、本態様とする場合には、ETFE-g-PS膜を、例えば、1,2ジクロロエタンにクロロスルホン酸を混合した溶液に1時間程度浸漬すればよい。

【0027】〈キレート性官能基導入工程〉本工程は、前記ハロスルホン化工程で得られたハロスルホン化炭化水素系高分子を、反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物を溶媒に溶解または分散させた反応性キレート化合物溶液に浸漬することで、該反応性官能基と導入された前記スルホニルハライド基の一部のものとを反応させ、それらに化学結合を形成させることにより該キレート性官能基を導入する工程である。

【0028】反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物における反応性官能基は、前工程で得られたハロスルホン化炭化水素系高分子におけるスルホニルハ*

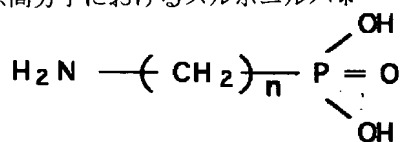
* ライド基と反応して化学結合を形成する官能基であれば、特に限定するものではない。例えば、アミノ基、水酸基等が挙げられる。特に、耐加水分解性や化学安定性の観点から、アミノ基を有することが望ましい。この場合は、アミノ基がスルホニルハライド基と反応してアミド結合を形成することにより、上記化合物が炭化水素系高分子に化学的に結合し、結果的にキレート性官能基が炭化水素系高分子に導入されることになる。

【0029】また、キレート性官能基は、過酸化物をラジカル化させる金属イオンをキレート捕集する役割を果たす官能基であれば、特に限定するものではない。例えば、ホスホン酸基、カルボン酸基等が挙げられる。特に、キレート力の観点から、ホスホン酸基を有することが望ましい。

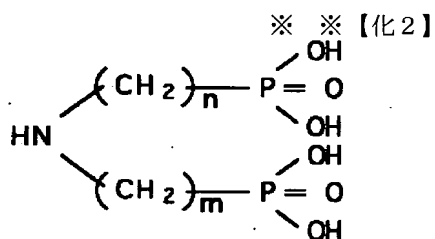
【0030】このような反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物として、例えば、以下の化1～化5に示す構造のものが挙げられる。なお、構造式中n、m、xの値は、 $0 \leq n, m, x \leq 20$ とする。ここで、上記化合物の他、構造式においてホスホン酸基をカルボン酸基に置換した化合物も、同様に用いることができる。さらに、末端メチル基をカルボン酸基に置換したものでよい。

【0031】

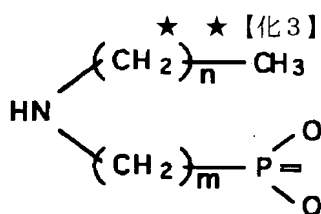
【化1】



【0032】

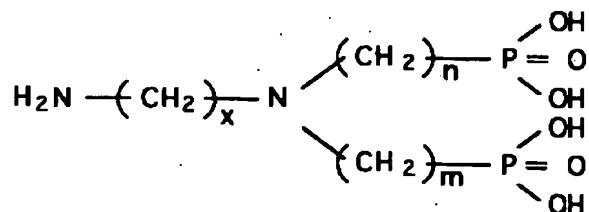


【0033】

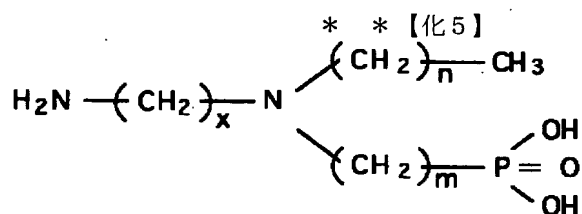


【0034】

【化4】



【0035】



【0036】これらの化合物のなかでも、キレート力の観点から、ホスホン酸基を有する化合物を用いることが望ましく、特に、工業的な入手のし易さを考慮した場合には、2-アミノエチルホスホン酸(AEPO)を用いることが望ましい。

【0037】上記反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物を溶解または分散させる溶媒は、特に制限するものではなく、溶質となる上記化合物の種類に応じて適宜選択すればよい。なお、反応性キレート化合物溶液は、溶質が溶解している態様、あるいは溶質が分散している態様をとり得るが、溶質が溶解している態様を採用することが望ましい。

【0038】溶媒としては、例えば、水、クロロホルム、四塩化炭素、1,2-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1,1,2,2-テトラクロロエタン、トリクロロエチレン、二硫化炭素、アセトン、イソブチルアルコール、イソプロピルアルコール、イソペンチルアルコール、エチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、キシレン、クレゾール、クロルベンゼン、酢酸イソブチル、酢酸イソプロピル、酢酸イソペンチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸プロピル、酢酸ペンチル、酢酸メチル、シクロヘキサノール、シクロヘキサノール、1,4-ジオキサン、ジクロロメタン、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラクロロエチレン、テトラヒドロフラン、1,1,1-トリクロロエタン、トルエン、ノルマルヘキサノール、1-ブタノール、2-ブタノール、メタノール、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、メチルシクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、メチルブチルケトン、エタノール、N,N-ジメチルアセトアミド、アセトアルデヒド、シクロヘキサノール、フェノール、ベンゼン、ホルムアルデヒド、フロン類および代替フロン類等を用いることができる。特に、溶媒として水を用いた場合には、本工程は、後のスルホン酸基導入工程をも兼ねるものとなる。すなわち、反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物を溶解または分散させる溶媒を水とすることにより、その水が後のスルホン酸基導入工程における加水分解液となり、本キレート性官能基導入工程と後のスルホン酸基導入工程とを同時に進行させることができる。つまり、本工程において、キレート官能基の導入

反応とスルホンハライド基の加水分解とを同時に進行させることができる。

【0039】また、反応性キレート化合物溶液の濃度は、特に限定するものではないが、この溶液の濃度により、キレート性官能基の導入率を調整することができる。すなわち、キレート性官能基は、反応性官能基が炭化水素系高分子に導入されたスルホンハライド基と反応することにより導入される。ここで、反応性官能基はスルホンハライド基の一部のものと反応し、その他のスルホンハライド基は、加水分解されてスルホン酸基となる。つまり、反応性キレート化合物溶液における反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物の濃度を大きくすれば、より多くの反応性官能基がスルホンハライド基と反応することになるため、炭化水素系高分子におけるキレート性官能基の導入率は高くなる。一方、加水分解されるスルホンハライド基は少なくなるため、スルホン酸基の導入率は低くなる。したがって、上述したように、製造する固体高分子電解質の耐酸化性等の特性を考慮して、反応性キレート化合物溶液の濃度を決定すればよい。

【0040】なお、反応条件は、ハロスルホン化炭化水素系高分子の種類や、反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物の種類等によって異なるが、ハロスルホン化炭化水素系高分子を反応性キレート化合物溶液に浸漬する時間は、1分～48時間程度、反応温度は室温～150℃程度とすればよい。

【0041】〈スルホン酸基導入工程〉本工程は、前記キレート性官能基導入工程で得られたキレート性官能基が導入された前記ハロスルホン化炭化水素系高分子を、加水分解液に浸漬することで、導入された前記スルホンハライド基の残部のものを加水分解してスルホン酸基とする工程である。

【0042】加水分解液は、スルホンハライド基を加水分解するものであれば、特に制限するものではない。例えば、水や、水酸化ナトリウム水溶液等を用いればよい。なお、反応速度を考慮した場合には、加水分解液への浸漬は、煮沸して行うことが望ましい。

【0043】〈他の実施形態の許容〉以上、本発明の固体高分子電解質の製造方法の実施形態について説明したが、上述した実施形態は一実施形態にすぎず、本発明の固体高分子電解質の製造方法は、上記実施形態を始めとして、当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を施した種々の形態で実施することができる。

【0044】

【実施例】上記実施形態に基づいて、キレート性官能基導入率の異なる2種類の固体高分子電解質膜を製造した。また、比較のために、従来法で固体高分子電解質膜を製造した。そして、製造した固体高分子電解質膜の特性を評価した。以下に、固体高分子電解質膜の製造、製造した固体高分子電解質膜の特性の評価について順に説明する。

【0045】〈固体高分子電解質膜の製造〉

(1) 本発明の製造方法による固体高分子電解質膜の製造

初めに、炭化水素系高分子となるETFE-g-PS膜を製造した。2MeV、20kGyの電子線を、厚さ50μm、50mm×50mmの大きさのエチレンテトラフルオロエチレン共重合膜（以下、「ETFE膜」という。）に照射し、ETFE膜内部にラジカルを生成させ、このETFE膜をドライアイス冷却下で保存し、室温に戻した後に速やかに過剰量のスチレンモノマに浸漬して、反応容器内部を窒素置換した後、60℃で60時間加熱処理することによりポリスチレングラフト鎖を導入した。反応後は、クロロホルムを用いて環流処理することにより非グラフト成分（スチレンモノマおよびホモポリマ）を抽出除去し、80℃で減圧乾燥して、グラフト率40%のETFE-g-PS膜を得た。ここで、グラフト率は、次式より算出した。

$$\text{【0046】 グラフト率 (\%) = (W_{\text{PSI}} - W_{\text{ETFE}}) \times 100 / W_{\text{ETFE}}$$

W_{PSI} : グラフト化反応後の膜重量 (g)、 W_{ETFE} : グラフト化反応前の膜重量 (g)

次に、得られたETFE-g-PS膜を、クロロスルホン酸を1, 2ジクロロエタンに5wt%の割合で混合した溶液中に60℃下で1時間浸漬して、ETFE-g-PS膜におけるスチレン単位にスルホニルハライド基を導入した。その後、膜を溶液から取り出し、乾燥して、ハロスルホン化炭化水素系高分子であるスルホニルハライド基導入ETFE-g-PS膜を得た。

【0047】得られたスルホニルハライド基導入ETFE-g-PS膜を、反応性官能基およびキレート性官能基を有する化合物である2-アミノエチルホスホン酸(AEPO)を水に溶解した反応性キレート化合物水溶液に煮沸浸漬し、スルホニルハライド基の一部のものにホスホン酸基を導入し、残りのものは加水分解してスルホン酸基とした。

【0048】本実施例では、反応性キレート化合物水溶液の濃度および浸漬時間を変えることにより、キレート性官能基導入率、つまり、ホスホン酸基導入率が4%、15%と異なる2種類の固体高分子電解質を製造した。ホスホン酸基導入率が4%のものは、反応性キレート化合物水溶液の濃度を0.4M、浸漬時間を1時間とし

た。他方、ホスホン酸基導入率が15%のものは、反応

性キレート化合物水溶液の濃度を1.2M、浸漬時間を1時間とした。

【0049】上記反応後に得られた膜を水洗し、さらに煮沸水に2時間浸漬して水可溶部を除去した後、乾燥して、固体高分子電解質膜であるスルホン酸基とホスホン酸基とを導入したETFE-g-PS膜を得た。

【0050】なお、本実施例では、スルホニルハライド基の導入率を100%としたため、キレート性官能基導入率は、炭化水素系高分子であるETFE-g-PS膜の電解質基導入可能な部位であるスチレンの量（モル）に対するホスホン酸基の導入量（モル）を百分率で表したものとなる。キレート性官能基導入率の算出式を次式に示す。

$$\text{【0051】 ホスホン酸基の導入率 (\%) = \{ (x - y) / 187.1 \times 100 \} / \{ y \times z / (100 + z) / 104 \}$$

x : スルホン酸基およびホスホン酸基を導入したETFE-g-PS膜乾燥重量 (g)、 y : ETFE-g-PS膜乾燥重量 (g)、 z : グラフト率 (%)

(2) 従来法による固体高分子電解質膜の製造

上記本発明の製造方法と同様にして、グラフト率40%のETFE-g-PS膜を得た。このETFE-g-PS膜を、クロロメチルエーテル30重量部、二硫化炭素70重量部の混合溶液に浸漬し、無水塩化亜鉛3重量部を添加して攪拌しながら30℃で24時間反応を行い、スチレン単位にクロロメチル基を導入した。反応後、膜をエタノールで洗浄し、乾燥してクロロメチル化ETFE-g-PS膜を得た。

【0052】次に、クロロメチル化ETFE-g-PS膜を、過剰量の亜リン酸トリエチル溶液に浸漬し、24時間加熱環流処理することにより、クロロメチルスチレン単位にキレート性官能基となるジエチルホスホネート基を導入した。反応後、膜をエタノールで洗浄し、乾燥してジエチルホスホネート基導入ETFE-g-PS膜を得た。そして、そのジエチルホスホネート基導入ETFE-g-PS膜を、クロロスルホン酸を1, 2ジクロロエタンに5wt%の割合で混合した溶液中に60℃下で1時間浸漬して、ジエチルホスホネート基が導入されていないスチレン単位にスルホニルハライド基を導入した。

【0053】得られたジエチルホスホネート基およびスルホニルハライド基導入ETFE-g-PS膜を、5Nの塩酸中で2時間煮沸することにより、ジエチルホスホネート基およびスルホニルハライド基を加水分解した。反応後、膜を蒸留水で洗浄し、乾燥して、固体高分子電解質膜であるスルホン酸基とホスホン酸基とを導入したETFE-g-PS膜を得た。なお、キレート性官能基導入率は、4%とした。本製造方法においては、ホスホン酸基はクロロメチルスチレン単位に定量的に導入されるため、スチレンのクロロメチル化率を、クロロ

メチル基導入反応前後の膜の重量により求め、次式により膜のスチレン単位に対するホスホン酸基の導入率をキレート性官能基導入率とした。

【0054】ホスホン酸基導入率 (%) = $100 \times (W - W_{\text{PSi}}) \times 104 / (W_{\text{PSi}} - W_{\text{ETFE}}) / 48.45$
 W : クロロメチル化後の膜重量 (g)、 W_{PSi} : E T F E - g - P S t 膜重量 (g)、 W_{ETFE} : E T F E 膜重量 (g)

〈製造した固体高分子電解質膜の評価〉上記製造した各固体高分子電解質膜について、電気伝導度 (S/cm)、含水率 (%)、および過酸化水素水浸漬試験における重量維持率 (%) を測定し、各電解質膜の特性を評価した。各項目の測定法について説明した後、その測定結果および電解質膜の評価について述べる。

【0055】(1) 電気伝導度の測定

各電解質膜を室温で蒸留水に浸漬した後、幅 1 cm に切り出して 2 端子の導電率測定セルに装着した。セルの電流、電圧端子には膜との接触向上のため白金黒メッキした白金箔を用いた。そして、25℃に調整した蒸留水中にセルを浸漬し、LCRメータ (YHP製 4262A LCR Meter) を用いて交流法 (10 kHz) により各電解質膜の膜抵抗を測定した。電気伝導度 (σ) は次式により求めた。

【0056】 $\sigma = L / (R \times S)$

σ : 電気伝導度 (S/cm)、 R : 抵抗 (Ω)、 S : 膜の測定時の断面積 (cm^2)、 L : 電極間距離 (cm)

(2) 含水率の測定

最初に、製造した各電解質膜の乾燥重量を測定して膜重*

* 量とした。そして、一晚蒸留水に浸漬した後、同様に各電解質膜の重量を測定して、水浸漬後膜重量とし、含水率を次式により求めた。

【0057】含水率 (%) = $(\text{水浸漬後膜重量} - \text{膜重量}) / \text{膜重量} \times 100$

(3) 過酸化水素水浸漬試験における重量維持率の測定
 各電解質膜の耐酸化性を評価するため、各電解質膜を過酸化水素水に浸漬する過酸化水素水浸漬試験を行い、試験前後における各電解質膜の重量の変化を測定した。重量維持率が高ければ、電解質膜の耐酸化性が優れていることになる。

【0058】上記同様、まず製造した各電解質膜の重量を測定して膜重量とした。そして、各電解質膜を、塩化第 2 鉄 2 ppm を添加した 3% 過酸化水素水 100 ml 中に浸漬して、10 分間加熱環流した。その後、水洗、乾燥して各膜の重量を測定し、過酸化水素水浸漬後膜重量とした。重量維持率は次式により求めた。

【0059】重量維持率 (%) = $\{1 - (\text{膜重量} - \text{過酸化水素水浸漬後膜重量}) / \text{膜重量}\} \times 100$

(4) 測定結果および電解質膜の評価

各固体高分子電解質膜についてのキレート性官能基導入率 (%)、電気伝導度 (S/cm)、含水率 (%)、および過酸化水素水浸漬試験における重量維持率 (%) の値を表 1 に示す。なお、比較のために、キレート性官能基を導入しないスルホン酸型 E T F E - g - P S t 膜についての各値も併せて示した。

【0060】

【表 1】

	反応性キレート化合物 溶液濃度 (M)	キレート性官能基 導入率 (%)	電気伝導度 (S/cm)	含水率 (%)	重量維持率 (%)
本発明法	0.4	4	0.078	76	89
本発明法	1.2	15	0.077	71	95
従来法	—	4	0.078	78	90
—	—	0	0.080	80	0

【0061】表 1 から、本発明の製造方法により製造した固体高分子電解質膜は、電気伝導度、含水率、および重量維持率のすべてについて、従来法で製造したものとはほぼ同等の値であることがわかる。すなわち、本発明の製造方法により製造したキレート性官能基導入率が 4%、15% の固体高分子電解質膜は、電気伝導度が大きく、かつ、耐酸化性にも優れていることが確認できた。なお、キレート性官能基導入率を高くすると重量維持率

は高くなり、電解質膜の耐酸化性が向上する。一方、キレート性官能基導入率が 0% のスルホン酸型 E T F E - g - P S t 膜は、電気伝導度は高いものの、過酸化水素水浸漬試験における重量維持率が 0% となった。これは、膜が酸化劣化して、ポリスチレングラフト鎖が完全に脱離した状態となったことを示すものである。

【0062】以上より、本発明の製造方法は、電気伝導度が大きく、かつ、耐酸化性にも優れた固体高分子電解

質を、製造時の安全性を確保しつつ、簡便かつ低コストに製造することができることが確認できた。

【0063】

【発明の効果】本発明の固体高分子電解質の製造方法は、ハロスルホン化工程、キレート性官能基導入工程、*

*スルホン酸基導入工程という3つの工程を含んで構成するものである。本発明の製造方法によれば、電気伝導度が大きく、かつ、耐酸化性にも優れた固体高分子電解質を、製造時の安全性を確保しつつ、簡便かつ低コストに製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 森本 友

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 長谷川 直樹

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 4J100 BA55H BA57H BA63H HC71

HC75 HG07 HG09 JA43

5H026 AA06